

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001543

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-087485
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 7 4 8 5
Application Number:

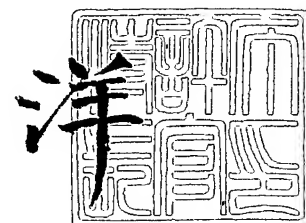
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 8 7 4 8 5]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PF04314278
【提出日】 平成16年 3月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03C 1/34
G03C 7/00
G03D 3/08
G03B 27/00
G02B 26/10

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 石坂 達也

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式
会社内
【氏名】 森本 美範

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式
会社内
【氏名】 圓橋 敦史

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076439
【弁理士】
【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016458
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800119

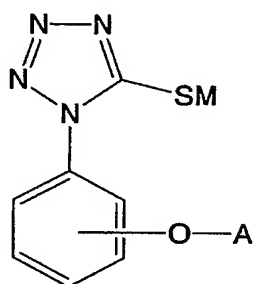
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

支持体上にイエローカップラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカップラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの層の少なくとも一層に、下記一般式 (I) で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【化 1】

一般式 (I)



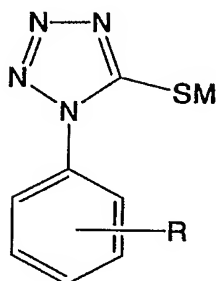
(一般式 (I) 中、A は、置換又は無置換のアルキル基を表す。M はカチオンを表す。)

【請求項 2】

支持体上にイエローカップラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカップラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの層の少なくとも一層に、下記一般式 (II) で表される化合物を 1.4 mg/m^2 以上含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【化 2】

一般式 (II)



(一般式 (II) 中、M はカチオンを表す。R は原子量が 100 以下の原子または分子

量の総和が100以下の基を表す。)

【請求項3】

前記の露光が走査露光であることを特徴とする請求項1または2に記載の処理方法。

【請求項4】

前記の走査露光が一画素当たり 1×10^{-4} 秒以下の露光時間で露光されることを特徴とする請求項3に記載の処理方法。

【請求項5】

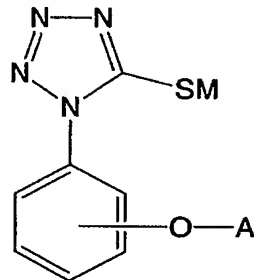
前記のカラー発色現像工程の処理時間が20秒以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の処理方法。

【請求項6】

支持体上にイエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの少なくとも一層に、下記一般式(I)で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化3】

一般式(I)



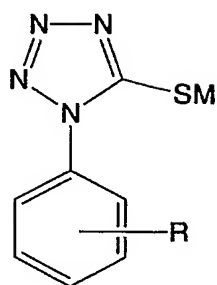
(一般式(I)中、Aは、置換又は無置換のアルキル基を表す。Mはカチオンを表す。)

【請求項7】

支持体上にイエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの層の少なくとも一層に、下記一般式(II)で表される化合物を 1.4 mg/m^2 以上含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 4】

一般式 (II)



(一般式 (I I) 中、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子または分子量の総和が100以下の基を表す。)

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその処理方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその処理方法に関し、より詳しくは高速搬送処理に供した場合にも、処理ムラの発生がほとんどなく、処理液中で発生する湿潤磨耗性（増減感）が抑制されたハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、写真処理サービス業界においては、ユーザーに対するサービス向上の一環として、また生産性向上の手段として露光から処理、乾燥にいたる画像形成過程を非常に短くできる高画質な写真感光材料が望まれている。この要望に応えるために、たとえば露光から処理開始までの時間（当業界では潜像時間と呼ぶ）を10秒程度まで短縮し、その後の発色現像を45秒で処理し、露光から乾燥工程終了までのトータル処理を約4分で行う迅速処理を行う露光処理システムが各社から発売されている（例えば、富士写真フイルム（株）社製フロンティア350（商品名））。これらのシステムによる露光処理は、写真店の店内で行われ、最近では受付から1時間程度でユーザーの写真画像を返却するサービスが行われており、ユーザーへの写真画像の返却時間短縮には非常に優れている。

【0003】

上記露光システム（例えば、上記フロンティア350（商品名））は、写真撮影されたネガ画像から情報を取り込み、画像処理を行なって高画質なプリントを顧客へ返却することを可能とするが、このシステムは、普及率が急激に拡大しているデジタルカメラの画像記録媒体からのデジタル情報をレーザー光パワーに変換してプリント材料に露光することも可能であるため、写真店にてデジタルカメラから写真プリントを利用する顧客が増加してきている。このようにデジタルカメラからプリントを行う場合には、画像取り込み、及びプリントの処理時間でユーザーへプリントを返却する時間が決まるため、プリント処理時間を短縮することがユーザーへ短時間でプリントを提供するサービスにダイレクトにつながることになり、更なる迅速処理可能なハロゲン化銀写真感光材料及び処理システムが鋭意検討されている。

【0004】

一方、処理枚数が集中した場合にも受付からプリントまでの時間を短縮することを可能とするために、処理の搬送速度を上げて単位時間当たりの処理枚数を増やすことが検討されている。搬送速度を上げた場合に、安定に感光材料を搬送するために、複数の搬送ローラ対による該写真感光材料の挟持搬送による高速搬送を実現するための検討がなされている。しかしながら、搬送速度を早くすることで、搬送される感光材料への物理的な負荷が高くなり、湿潤状態での磨耗による増減感が起こることが懸念されている。これは、意図せずに存在する異物や、突起物に感光材料が搬送中に触れた場合など、現像処理液中で感光材料に圧力がかかったときに好ましくない増感、あるいは減感が認められる現象であり、プリントの商品としての価値を損なう。特許文献1および2には、フェニルメルカプトテトラゾールの遷移金属塩を含む塩化銀粒子を含む写真要素により耐湿潤磨耗性を悪化させずに、漂白定着液により汚染された現像液で発生するシアン汚染を低減できる長所について開示されている。さらに、特許文献3には、メルカプト化合物を使用することにより、湿潤磨耗性を改良する技術が開示されている。しかし、これらの技術では、搬送速度を上げた高速搬送を行う場合での湿潤磨耗性は、必ずしも十分ではなかった。特許文献4および5には、フェニルメルカプトテトラゾールおよびその誘導体を用いることにより、かぶりが低く、生保存性に優れるハロゲン化銀乳剤が得られることがすでに知られているが、これらの方法では、湿潤磨耗性を悪化させる欠点を有しており、高速搬送される場合の湿潤状態での磨耗性の改良が望まれていた。

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,543,281号明細書

【特許文献2】特開平8-254800号公報

【特許文献3】特開2002-162707号公報

【特許文献4】米国特許第4,957,855号明細書

【特許文献5】米国特許第5,320,938号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、単位時間あたりのプリント処理能力を高めるために、迅速処理を行った場合に懸念される湿潤磨耗性と処理ムラを改良するハロゲン化銀カラー写真感光材料、及びこの処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

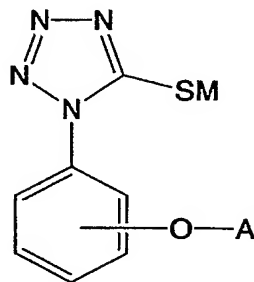
本発明者らは、鋭意検討した結果、下記的手段により本発明の目的が達成されることを見出した。

(1) 支持体上にイエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの層の少なくとも一層に、下記一般式(I)で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0008】

【化1】

一般式(I)



【0009】

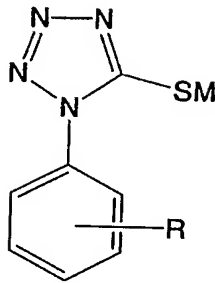
(一般式(I)中、Aは、置換又は無置換のアルキル基を表す。Mはカチオンを表す。)

(2) 支持体上にイエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの層の少なくとも一層に、下記一般式(II)で表される化合物を 1.4 mg/m^2 以上含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0010】

【化2】

一般式(II)



【0011】

(一般式(II)中、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子または分子量の総和が100以下の基を表す。)

(3) 前記の露光が走査露光であることを特徴とする(1)または(2)に記載の処理方法。

(4) 前記の走査露光が一画素当たり 1×10^{-4} 秒以下の露光時間で露光されることを特徴とする(3)に記載の処理方法。

(5) 前記のカラー発色現像工程の処理時間が20秒以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の処理方法。

(6) 前記一般式(I)で表される化合物の含有量が 0.3 mg/m^2 以上であることを特徴とする(1)、(3)～(5)のいずれか1項に記載の処理方法。

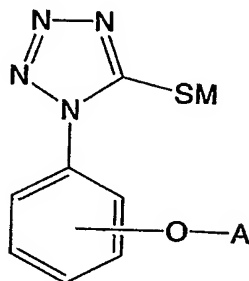
(7) 前記一般式(II)で表される化合物を、 1.5 mg/m^2 以上含有することを特徴とする(2)～(5)のいずれか1項に記載の処理方法。

(8) 支持体上にイエローカップラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカップラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカップラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの少なくとも一層に、下記一般式(I)で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0012】

【化3】

一般式(I)



【0013】

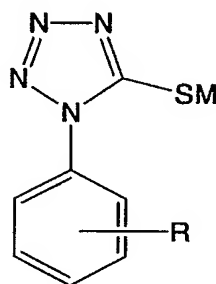
(一般式 (I) 中、A は、置換又は無置換のアルキル基を表す。M はカチオンを表す。)

(9) 支持体上にイエローカプラー含有青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラー含有緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラー含有赤感性ハロゲン化銀乳剤層、及び非感光性親水性コロイド層をそれぞれ少なくとも一層有し、これらの層の少なくとも一層に、下記一般式 (II) で表される化合物を 1.4 mg/m^2 以上含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】

【化 4】

一般式 (II)



【0015】

(一般式 (II) 中、M はカチオンを表す。R は原子量が 100 以下の原子または分子量の総和が 100 以下の基を表す。)

【発明の効果】

【0016】

本発明により、単位時間あたりのプリント処理能力を高めるために、迅速処理を行った場合に懸念される湿潤磨耗性と処理ムラが改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料、及びこの処理方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に本発明を詳細に説明する。

ハロゲン化銀写真感光材料の搬送方法としては、例えば、ロール状の感光材料の先端を、搬送ベルトに固定して搬送する方法、交互に搬送ローラが固定されていて（千鳥配置ローラ）、その間を搬送される方法、あるいは、対になったローラに挟持されて搬送される方法等がある。一方、感光材料を長巻で現像処理し、処理後に最終サイズにカットする方式（シネ型搬送方式）では、画像間に 2 mm 程度の感光材料の無駄ができるために、最終サイズに予めカットしてから現像処理を行うシート型搬送方式が最近のハロゲン化銀感光材料の処理装置に使用されている。本発明は、最終サイズに予めカットされたシート状のハロゲン化銀写真感光材料を、複数の搬送ローラ対による該写真感光材料の挟持搬送によって安定に、 40 mm/sec 以上の線速度で高速搬送処理を行った場合に、悪化が懸念される、湿潤状態での圧力がかかったときの磨耗による増感、減感を抑制する技術に関するものであり、前記一般式 (I) で表される化合物、及び、または 1.4 mg/m^2 以上の前記一般式 (II) で表される化合物を使用することにより達成されることを見出した。

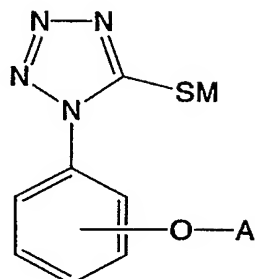
【0018】

最初に、一般式 (I) で表される化合物について説明する。

【0019】

【化5】

一般式 (I)



【0020】

一般式 (I) において、Mはカチオンを表す。より好ましくは、水素イオン、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）、アンモニウムイオン、4置換アンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン）、及び銀イオンが好ましい。Aは置換又は無置換のアルキル基を表す。より好ましくは無置換のアルキル基であり、炭素原子数1～6（好ましくは1～4）のアルキル基がさらに好ましく、特にメチル、エチル、プロピルが好ましい。Aが置換基を有する場合、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基が挙げられる。

【0021】

一般式 (I) で表される化合物は、ハロゲン化銀乳剤層または非感光性親水性コロイド層のうち少なくとも1層に添加されるのが好ましい。

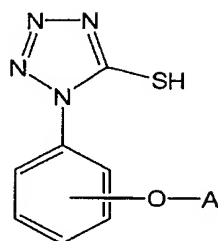
一般式 (I) で表される化合物を使用する場合、一般式 (I) で表される化合物の使用量は、本発明の効果が発現する限りにおいて特に制限はないが、好ましくは、ハロゲン化銀カラー写真感光材料中に 0.1 mg/m^2 以上 3.0 mg/m^2 以下、より好ましくは 0.3 mg/m^2 以上 2.5 mg/m^2 以下である。

【0022】

一般式 (I) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】

【化6】



化合物番号	A-O-の結合位置	A
I-1	3位	-CH ₃
I-2	3位	-C ₂ H ₅
I-3	3位	-C ₃ H ₇ (n)
I-4	3位	-C ₄ H ₉ (n)
I-5	4位	-CH ₃
I-6	4位	-C ₂ H ₅
I-7	4位	-C ₃ H ₇ (n)
I-8	4位	-C ₄ H ₉ (n)

【0024】

次に、一般式 (I I) で表される化合物について説明する。

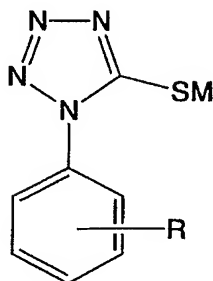
一般式 (I I) で表される化合物は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真構成層中に 1.4 mg/m² 以上使用した場合に、シート状のハロゲン化銀カラー写真感光材料を、複数の搬送ローラ対による該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の挟持搬送によって搬送速度が 40 mm/sec 以上で搬送されたときの湿潤状態での磨耗性が改良されることが見出された。

以下に一般式 (I I) で表される化合物の詳細を説明する。

【0025】

【化7】

一般式 (II)



【0026】

一般式 (I I) 中、Mはカチオンを表し、水素イオン、アルカリ金属イオン (例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニウムイオン、4置換アンモニウムイオン (例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン)、及び銀イオンが好ましい。

【0027】

Rは原子量が100以下または原子または分子量の総和が100以下の基を表し、具体

的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（メチル、エチル、プロピル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ等）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、ウレイド基、アリール基、アルケニル基、アミド基であり、これらの基にはRと置換基の原子または分子量の総和が100以下の範囲で置換基を有してもよい。Rとしてより好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、ウレイド基、アミド基、アルコキシ基であり、特に好ましいものは、ウレイド基、アミド基、アルコキシ基である。

Rで表される基が有しても良い置換基としては、例えば、ヒドロキシ基が挙げられる。

【0028】

一般式（I I）で表される化合物の具体例を以下に示すが、これにより本発明が限定されるものではない。

1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-スルホメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-アセチルフェニル)メルカプトテトラゾール、1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-メチルスルホアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(2-アミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシエチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-プロピルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(2-クロロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-カルボキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールなどを挙げることができる。

なお、上記のメルカプト基の水素原子は、上記した他のカチオンであってもよい。また、これらの化合物は、2種以上を併用してもよい。併用によって、本発明の効果を増大できる場合もある。

【0029】

上記の中でも好ましい一般式（I I）の化合物は、1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールであり、最も好ましい化合物は、1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールである。

【0030】

一般式（I I）で表される化合物は、ハロゲン化銀乳剤層または非感光性親水性コロイド層のうち少なくとも1層に添加されるのが好ましい。

一般式（I I）で表される化合物を使用する場合、一般式（I I）で表される化合物は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料中に、 1.4 mg/m^2 以上（好ましくは $1.4 \sim 4 \text{ mg/m}^2$ ）含有することを特徴とする。より好ましくは、 1.5 mg/m^2 以上 3.0 mg/m^2 以下である。

【0031】

次に、本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀について説明する。

本発明のハロゲン化銀は、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、あるいは14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8面体の結晶格子、主平面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比2以上の平板粒子からなる事が好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。主表面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなる平板粒子については、特開2000-352794号公報の段落番号0033~0040に詳細に記載

されており、本明細書の一部として好ましく取り込まれる。

本発明においては、立方体が最も好ましい。粒子サイズは立方体換算辺長で $0.5\ \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ）であることが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.1\sim 0.4\ \mu\text{m}$ ）であることが更に好ましい。

【0032】

本明細書において立方体辺長とは、個々の粒子の体積と等しい体積を立方体に換算したときの一边の長さで表し、本明細書では立方体換算辺長も同じ意味を指す。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の立方体換算辺長の変動係数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。立方体換算辺長の変動係数とは、個々の粒子の立方体換算辺長の一边の長さの標準偏差の、辺長の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0033】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の50%以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

【0034】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、特定のハロゲン化銀含有率を有するハロゲン化銀粒子を含む乳剤が用いられ、迅速処理性の観点から、塩化銀含有率は90モル%以上であることが好ましく、塩化銀含有率は93モル%以上がより好ましく、95モル%以上が更に好ましい。硬調で潜像安定性に優れた乳剤を得るためには、臭化銀含有率は0.1~7モル%であることが好ましく、0.5~5モル%であることが更に好ましい。高照度露光で高感度かつ硬調な乳剤を得るためには、沃化銀含有率は0.02~1モル%であることが好ましく、0.05~0.50モル%が更に好ましく、0.07~0.40モル%が最も好ましい。本発明のハロゲン化銀粒子は、沃臭塩化銀粒子が好ましく、上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が更に好ましい。

【0035】

本発明のハロゲン化銀乳剤におけるハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および／または沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、2モル%以上であることが好ましく、3~50モル%であることが更に好ましく、4~20モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5~8モル%であることが更に好ましく、1~5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

【0036】

本発明のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コー

ナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0037】

本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0038】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0039】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0040】

本発明のハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0041】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も

好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0042】

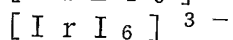
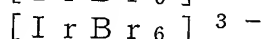
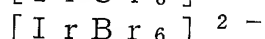
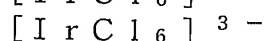
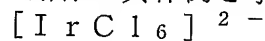
粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFTI型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0043】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、イリジウムを含有することが好ましい。イリジウム化合物としては、6個のリガンドを有しイリジウムを中心金属とする6配位錯体が、ハロゲン化銀結晶中に均一に取り込ませるために好ましい。本発明で用いられるイリジウムの一つの好ましい態様として、Cl、BrまたはIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。この場合、6配位錯体中にCl、BrまたはIが混在していてもよい。Cl、BrまたはIをリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0044】

以下に、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例を挙げるが、本発明におけるイリジウムはこれらに限定されない。



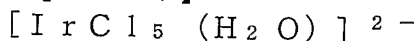
【0045】

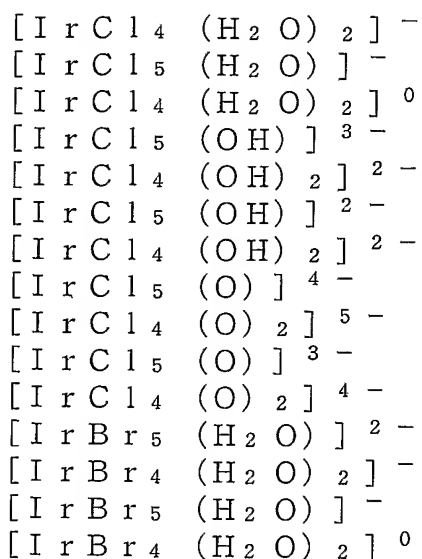
本発明で用いられるイリジウムの異なる好ましい態様として、ハロゲンまたはシアン以外のリガンドを少なくとも1個有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、H₂O、OH、O、OCN、アゾール(好ましくは、チアゾールもしくは置換チアゾール、またはチアジアゾールもしくは置換チアジアゾールであり、さらに好ましくはチアゾールもしくは置換チアゾールである)をリガンドとして有するIrを中心金属とする6配位錯体が好ましく、少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、チアゾールまたは置換チアゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体が更に好ましい。

【0046】

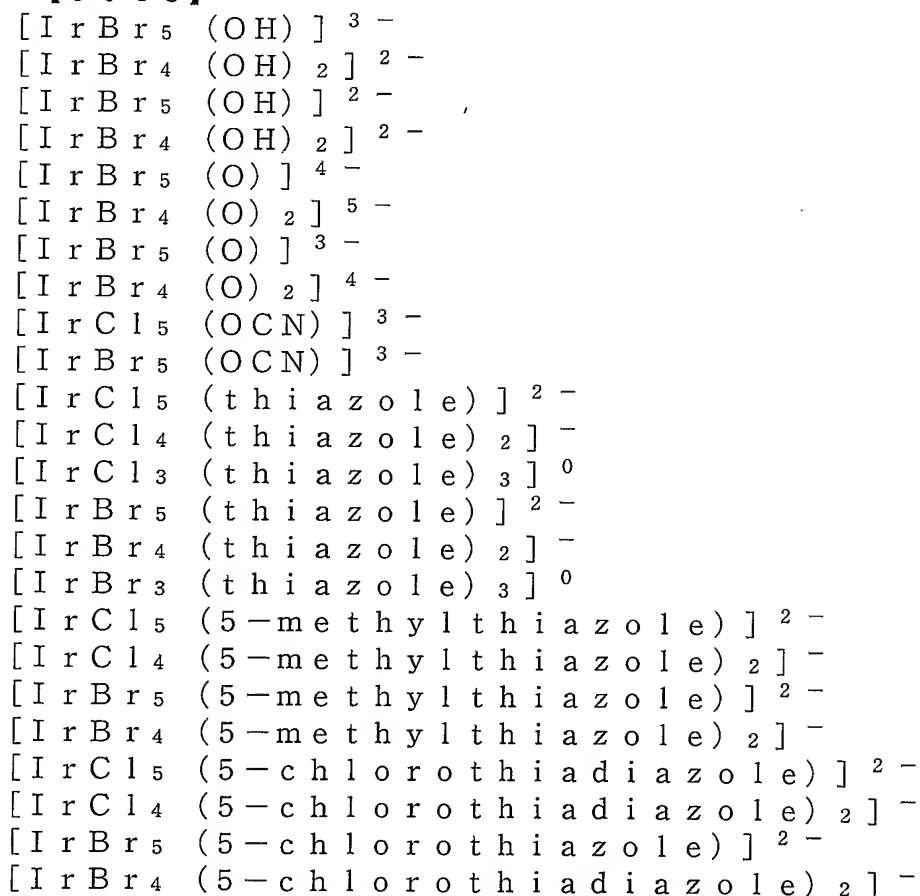
以下に、少なくとも1個のH₂O、OH、O、OCN、アゾールをリガンドとして有し残りのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体の具体例を挙げるが、本発明におけるイリジウムはこれらに限定されない。

【0047】





【0048】



【0049】

以上に挙げた金属錯体が陰イオンである場合には、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらのイリジウム錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モル～ 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。

【0050】

本発明において上記のイリジウム錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめイリジウム錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熱成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0051】

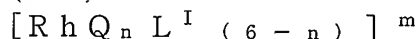
これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熱成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるIrを中心金属とする6配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0052】

本発明においては、ロジウム化合物を含有することが好ましい。より好ましくは、下記一般式(VI)で表される化合物が用いられる。

【0053】

一般式(VI)

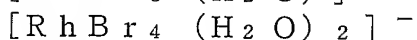
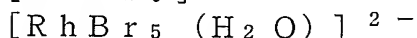
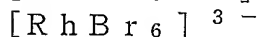
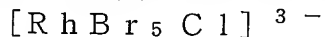


【0054】

一般式(VI)中、Qは塩素、臭素、沃素のハロゲン原子を表し、好ましくは臭素原子を表す。L^Iは臭素原子以外の任意の配位子を表し、nは3、4、5または6を表し、mは好ましくは3-、2-、1-、0または1+を表す。L^Iは無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷をもっているが無電化であってもよいが、無機化合物であることが好ましい。L^Iとして好ましくはCl⁻、H₂O、NOまたはNSであり、より好ましくはH₂Oである。nは好ましくは5または6であり、6がより好ましい。mは好ましくは3-または2-であり、3-が好ましい。

【0055】

以下に、一般式(VI)で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



【0056】

一般式(VI)で表される金属錯体が陰イオンである場合、陽イオンと塩を形成したときにはその対陽イオンとして水に溶解しやすいのが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびルチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水の他に水と混合しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使用することができる。

【0057】

これらの金属錯体は、含有せしめるハロゲン化銀粒子サイズ等により最適量が変化しうるが、粒子形成中に銀1モルあたり 5×10^{-10} モル～ 1×10^{-7} モル使用すること

が好ましい。更に好ましくは、 5×10^{-10} モル～ 8×10^{-8} モル、特に好ましくは 5×10^{-10} モル～ 5×10^{-8} モル使用することが好ましい。

【0058】

本発明においては、イリジウムやロジウム以外に他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、これらの配位子を上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフエン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0059】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、イリジウム錯体とこれらの錯体化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンとを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアクア錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モル～ 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-6} モル添加することである。

【0060】

本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤において、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer 著、Heterocyclic compounds—Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

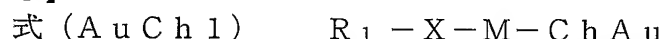
【0061】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感としては、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0062】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 $AuCh^-$ を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 $AuCh^-$ を放出可能な分子とは、例えば、 $AuCh-L$ で表される金化合物が挙げられる。ここで、Lは $AuCh$ と結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、 $Ch-L$ とともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 $AuCh-L$ で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させるとChがSの場合 $AgAuS$ を、ChがSeの場合 $AgAuSe$ を、ChがTeの場合 $AgAuTe$ を生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、Lがアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す、式($AuCh1$)、式($AuCh2$)、式($AuCh3$)で表される化合物が挙げられる。

【0063】

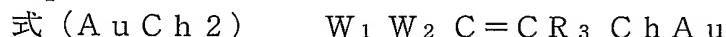


【0064】

ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Mは置換または無置換のメチレン基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR_2 を表し、 R_1 は、Xと結合して分子を構成する原子団(例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基)を表し、 R_2 は、水素原子及び置換基(例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基)を表す。 R_1 とMは互いに結合して環を形成してもよい。

式($AuCh1$)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Xは酸素原子、硫黄原子が好ましく、 R_1 はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩(α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等)、セレノ糖のAu(I)塩(金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等)、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。

【0065】



【0066】

ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 R_3 及び W_2 は、置換基(例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基)を表し、 W_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。 R_3 と W_1 、 R_3 と W_2 、 W_1 と W_2 は互いに結合して環を形成してもよい。

式($AuCh2$)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 R_3 は、水素原子及びアルキル基が好ましく、 W_1 及び W_2 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(NC)_2C=CHSAu$ 、 $(CH_3OCO)_2C=CHSAu$ 、 $CH_3CO(CH_3OCO)C=CHSAu$ などが挙げられる。

【0067】



【0068】

ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Eは置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。

【0069】

式(AuCh₃)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Eはハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、例えば、3-メルカプトシクロヘキサン1-オン金(I)塩が挙げられる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0070】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure, 37154)、ソリッドステートイオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60~66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Research Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。

【0071】

コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10nm以下がより好ましく、平均粒径3nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、Au₂S₁でもよく、Au₂S₁~Au₂S₂の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。Au₂S_{1.1}~Au₂S_{1.8}が更に好ましい。

【0072】

このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICP(誘導結合プラズマ)やヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン(硫化水素やその塩を含む)が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0073】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0074】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁~第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号明細書に記載された5-アリアルアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物(該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ)も好ましく用いられる。

【0075】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載の

カルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4,5-ジヒドロキシー-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシー-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第5,556,741号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第5,556,741号明細書の第4欄の第56行～第11欄の第22行の記載は本発明においても好ましく適用され、本明細書の一部として取り込まれる）、特開平11-102045号公報の一般式（I）～（III）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【0076】

本発明の感光材料の露光には、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0077】

本発明の感光材料は、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像露光することが好ましい。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

【0078】

ここで、レーザー光源として具体的には、波長430～450nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学（株）発表）、半導体レーザー（発振波長：約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長：約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0079】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を300dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては1画素あたり 1×10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 1×10^{-6} 秒以下である。

【0080】

本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、特開平7-104448号公報の第88頁19行目～89頁22行目に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0081】

本発明の感光材料は、迅速処理適性を有する感光材料として好ましく適用される。迅速処理を行う場合には、発色現像時間（すなわち、カラー発色現像工程の時間）は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは60秒以下、更に好ましくは40秒以下6秒以上である。

【0082】

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0083】

本発明の感光材料においては、発色現像時間は、特に20秒以下（好ましくは6～20秒、さらに好ましくは6～15秒）が好ましい。ここで、本発明において、20秒以下の発色現像時間でカラー現像処理するとは、上記の発色現像時間が20秒以下であること（カラー現像処理全体の時間ではない）を意味するものである。

【0084】

本発明の感光材料を処理する際に使用する処理機としては、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の感光材料の搬送を複数の搬送ローラ対で挟持して行うものであればどのようなものも使用することが出来る。感光材料の搬送速度は、40mm/sec以上100mm/sec以下であるが、好ましくは、44mm/sec以上100mm/sec以下である。

本発明の処理機において使用するローラ数、ローラ圧については本発明の搬送速度にて安定に本発明の感光材料を搬送できる限りにおいては特に制限はない。本発明に使用できるプロセッサについては本発明の範囲内であれば特に制限はなく使用できる。

【0085】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号、欧州特許EP0,355,660A2号の各公報または明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号、欧州特許公開第0520457A2号等の各公報または明細書に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0086】

特に、本発明においては、反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0087】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0088】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号公報の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄

6行目～35頁右下欄11行目やEP0355, 660A2号明細書の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明はWO98/33760号明細書の一般式(II)及び(III)、特開平10-221825号公報の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0089】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式(I)又は(II)で表されるカプラー及び特開平6-347960号公報の一般式(I)で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号公報に記載の一般式(ADF)で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第5,888,716号明細書に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第4,873,183号明細書、同第4,916,051号明細書に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平8-171185号公報、同8-311360号公報、同8-339060号公報に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【0090】

また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー(42)の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー(6)や(9)が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0091】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式(I)で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカプラー(1)～(47)を含め、本発明にそのまま適用され、本明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0092】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラズロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226849A号明細書や同第294785A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号0009～0026はそのまま本発明に適用され、本明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障

害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0093】

また、イエロー色素形成カプラー（単に、「イエローカプラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号明細書、同第953871A1号明細書、同第953872A1号明細書、同第953873A1号明細書、同第953874A1号明細書、同第953875A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーまたは特開2003-173007号公報に記載のアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0094】

本発明に使用するカプラーは、高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号明細書）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化解散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0095】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0096】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号

明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0097】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0098】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0099】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【実施例】

【0100】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0101】

実施例1

(青感層乳剤BH-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%)を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、Cs₂[OsCl₅(NO)]を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけてK₄[Fe(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、K₂[IrCl₆]を添加した。硝酸銀の添加が94%終了した時点で沃化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.27モル%)を激しく攪拌しながら添加した。得られた乳剤粒子は、辺長0.50μm、変動係数8.5%の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物Ab-1、Ab-2、Ab-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

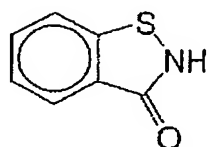
【0102】

再分散した乳剤を40℃で溶解し、本発明の増感色素S-1、増感色素S-2および増感色素S-3を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2で表される、nが2または3を主成分とする化合物の混合物(末端X₁およびX₂はヒドロキシル基)、化合物-3および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤BH-1とした。

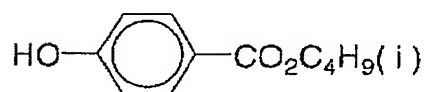
【0103】

【化8】

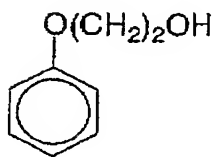
(Ab-1) 防腐剤



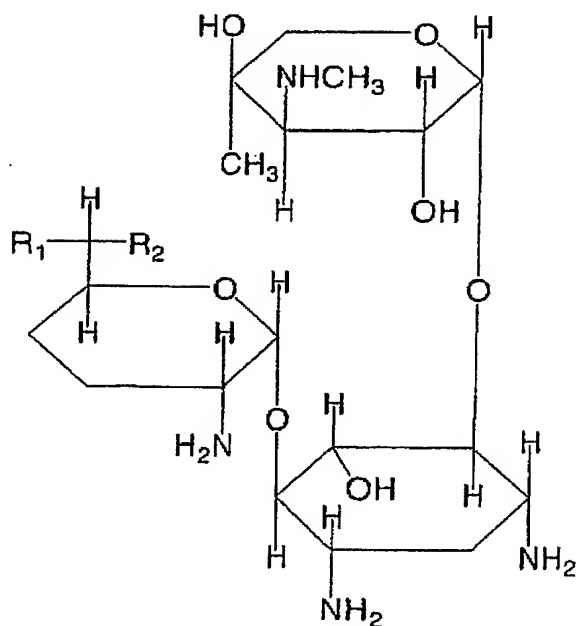
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



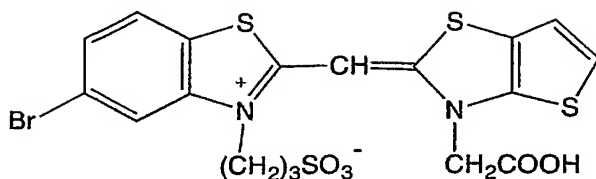
	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

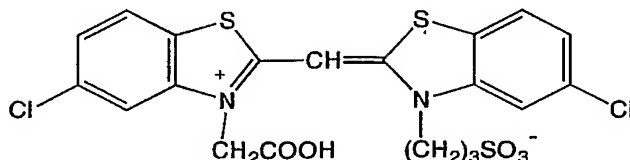
【0104】

【化 9】

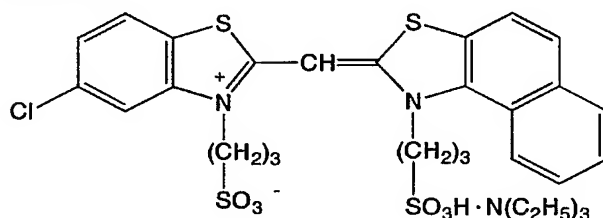
増感色素 S-1



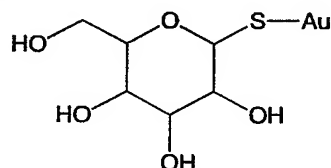
増感色素 S-2



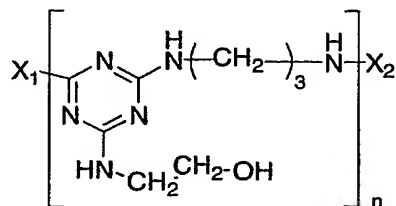
増感色素 S-3



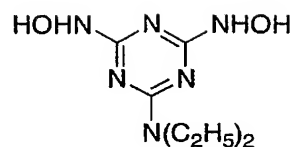
化合物-1



化合物-2



化合物-3



【0105】

(青感層乳剤 BL-1 の調製)

乳剤 BH-1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.5 モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 0.44 μm、変動係数 9.8% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を乳剤 BH-1 から単位面積あたり同量となるように変更する以外は同様にして乳剤 BL-1 を調製した。

【0106】

(緑感層乳剤GH-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり2モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ および $K_2[RhBr_5(H_2O)]$ を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%）を激しく攪拌しながら添加した。更に、硝酸銀の添加が92%から98%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(H_2O)]$ および $K[IrCl_4(H_2O)_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.42\mu m$ 、変動係数8.0%の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に前記と同様に沈降脱塩処理および再分散を施した。

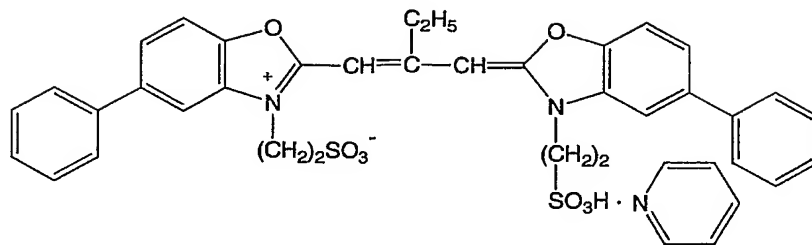
【0107】

この乳剤を40℃で溶解し、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、p-グルタルアミドフェニルジスルフィド、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物および金増感剤として（ビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレート）を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-（5-アセトアミドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3および臭化カリウムを添加した。更に乳剤調製工程の途中で増感色素として、増感色素S-4、S-5、S-6およびS-7を添加することにより分光増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤GH-1とした。

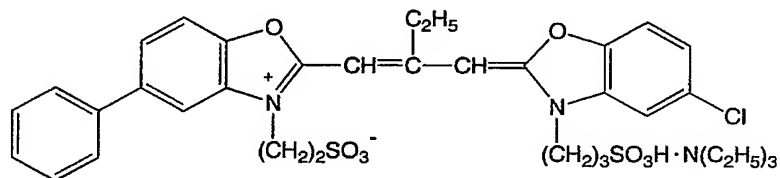
【0108】

【化 10】

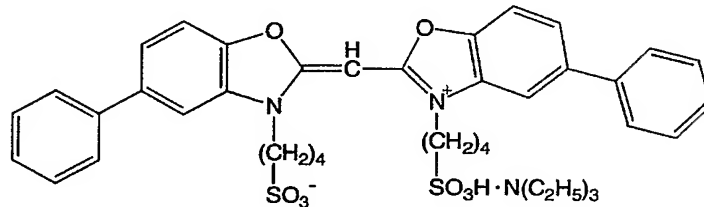
増感色素 S-4



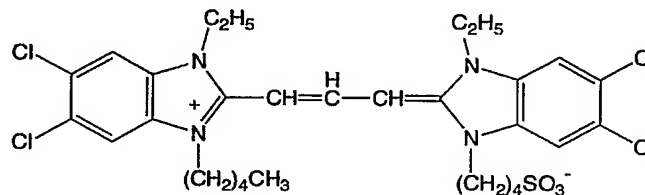
増感色素 S-5



増感色素 S-6



増感色素 S-7



【0109】

(緑感層乳剤 GL-1 の調製)

乳剤 GH-1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2 モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 0.37 μm、変動係数 9.8% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、

添加される各種化合物の量を乳剤GH-1から変更する以外は同様にして乳剤GL-1を調製した。

【0110】

(赤感層用乳剤RH-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2 [\text{OsCl}_5 (\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4 [\text{Ru} (\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり1.3モル%) を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2 [\text{IrCl}_5 (5\text{-methylthiazole})]$ を添加した。硝酸銀の添加が88%終了した時点で沃化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀1モル当たり沃化銀量が0.05モル%となる量) を激しく攪拌しながら添加した。更に、硝酸銀の添加が92%から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2 [\text{IrCl}_5 (\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K} [\text{IrCl}_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は立方体辺長 $0.39 \mu\text{m}$ 、変動係数10%の単分散立方体沃臭塩化銀乳剤粒子であった。得られた乳剤に前記と同様にして沈降脱塩処理および再分散を行った。

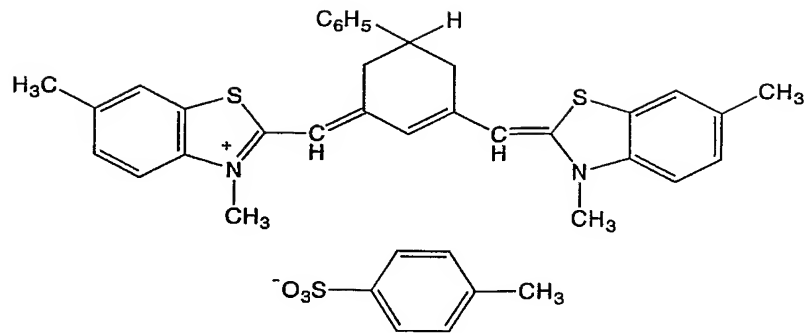
【0111】

この乳剤を40℃で溶解し、増感色素S-8、化合物-5、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素および金増感剤として化合物-1を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3、および臭化カリウムを添加した。こうして得られた乳剤を乳剤RH-1とした。

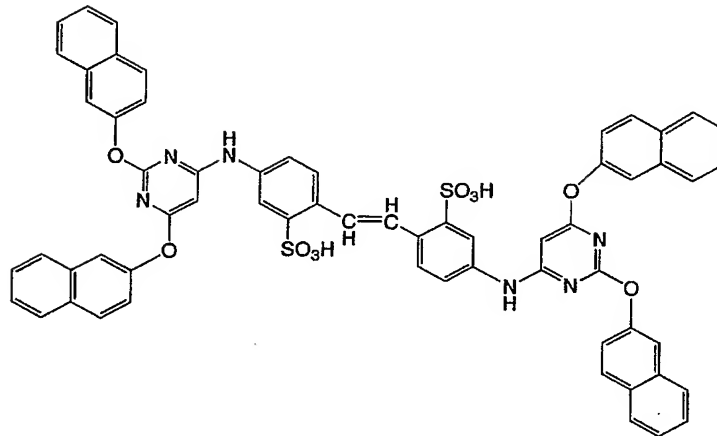
【0112】

【化 11】

増感色素 S-8



化合物-5



【0113】

(赤感層用乳剤 RL-1 の調製)

乳剤 RH-1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 0.34 μm、変動係数 9.8% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を乳剤 RH-1 と単位面積あたり同量とするように変更する以外は同様にして乳剤 RL-1 を調製した。

【0114】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (Ex-Y) 34 g、色像安定剤 (Cpd-1) 1 g、色像安定剤 (Cpd-2) 1 g、色像安定剤 (Cpd-8) 8 g、色像安定剤 (Cpd-18) 1 g、色像安定剤 (Cpd-19) 2 g、色像安定剤 (Cpd-20) 15 g、色像安定剤 (Cpd-21) 1 g、色像安定剤 (Cpd-23) 15 g、添加剤 (ExC-1) 0.1 g、色像安定剤 (UV-A) 1 g を溶媒 (Solv-4) 23 g、溶媒 (Solv-6) 4 g、溶媒 (Solv-9) 23 g 及び酢酸エチル 60 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 20 質量%ゼラチン水溶液 270 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

。一方、前記乳化分散物 A と前記乳剤 B H-1、B L-1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0115】

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、(H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に A b-1、A b-2、A b-3、及び A b-4 をそれぞれ全量が 14.0 mg/m^2 、 62.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

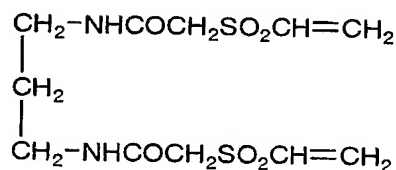
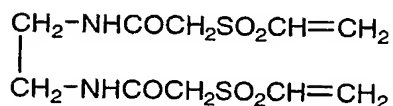
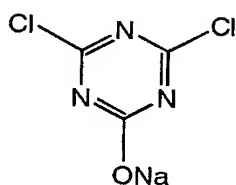
【0116】

【化12】

(H-1) 硬膜剤

(H-2) 硬膜剤

(H-3) 硬膜剤

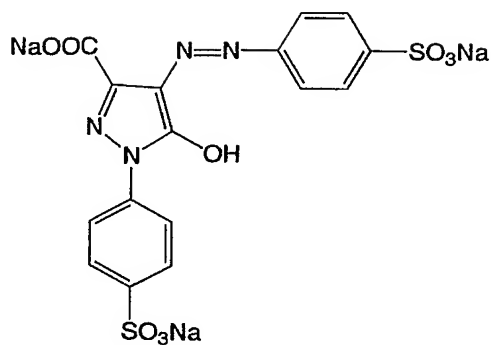
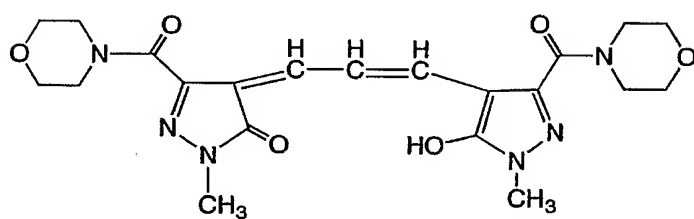
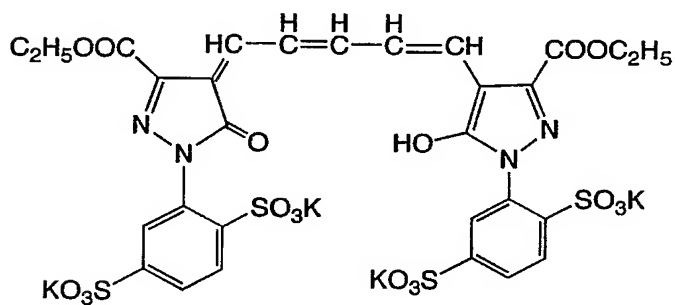
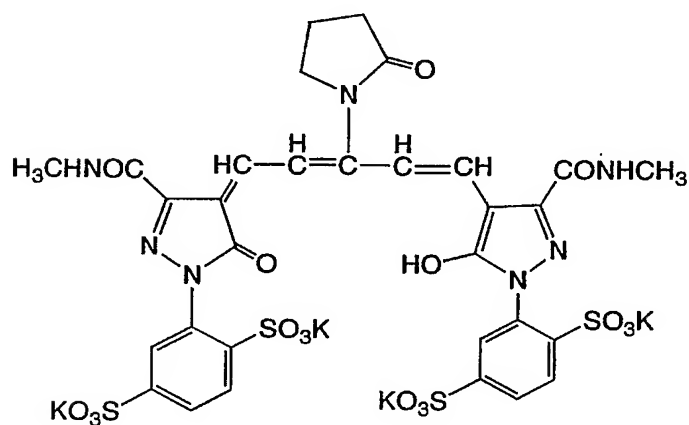


【0117】

1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、および第六層に添加して、青、緑、赤感光性乳剤に使用する 1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールと合わせて、合計が 0.5 mg/m^2 となるように添加した。さらに、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比 1:1、平均分子量 200000~400000）を 0.05 g/m^2 を添加した。第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。各層にポリスチレンスルホン酸ナトリウムを必要に応じて加え塗布液の粘度を調節した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0118】

【化 13】

(2 mg/m²)(3 mg/m²)(10 mg/m²)(16 mg/m²)

【0119】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率16質量%、 ZnO ; 含有率4質量%)、蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン (含有率0.03質量%) および青味染料 (群青、含有率0.33質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は 29.2 g/m^2)]

【0120】

第一層 (青色感光性乳剤層)

乳剤 (BH-1 と BL-1 の 5 : 5 混合物 (銀モル比))	0.16
ゼラチン	1.32
イエローカプラー (Ex-Y)	0.34
色像安定剤 (Cpd-1)	0.01
色像安定剤 (Cpd-2)	0.01
色像安定剤 (Cpd-8)	0.08
色像安定剤 (Cpd-18)	0.01
色像安定剤 (Cpd-19)	0.02
色像安定剤 (Cpd-20)	0.15
色像安定剤 (Cpd-21)	0.01
色像安定剤 (Cpd-23)	0.15
添加剤 (ExC-1)	0.001
色像安定剤 (UV-A)	0.01
溶媒 (Solv-4)	0.23
溶媒 (Solv-6)	0.04
溶媒 (Solv-9)	0.23

【0121】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.78
混色防止剤 (Cpd-4)	0.05
混色防止剤 (Cpd-12)	0.01
色像安定剤 (Cpd-5)	0.006
色像安定剤 (Cpd-6)	0.05
色像安定剤 (UV-A)	0.06
色像安定剤 (Cpd-7)	0.006
防腐剤 (Ab-3)	0.006
溶媒 (Solv-1)	0.06
溶媒 (Solv-2)	0.06
溶媒 (Solv-5)	0.07
溶媒 (Solv-8)	0.07

【0122】

第三層 (緑色感光性乳剤層)

乳剤 (GH-1 と GL-1 の 1 : 3 混合物 (銀モル比))	0.12
ゼラチン	0.95
マゼンタカプラー (Ex-M)	0.12
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.03
色像安定剤 (Cpd-2)	0.01
色像安定剤 (Cpd-6)	0.08
色像安定剤 (Cpd-7)	0.005
色像安定剤 (Cpd-8)	0.01
色像安定剤 (Cpd-9)	0.01
色像安定剤 (Cpd-10)	0.005
色像安定剤 (Cpd-11)	0.0001
色像安定剤 (Cpd-20)	0.01

溶媒 (S o l v - 3)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 4)	0. 1 2
溶媒 (S o l v - 6)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 9)	0. 1 6

【0 1 2 3】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 6 5
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 0 4
混色防止剤 (C p d - 1 2)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 4
色像安定剤 (U V - A)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 5
防腐剤 (A b - 3)	0. 0 0 5
溶媒 (S o l v - 1)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 2)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 5)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 8)	0. 0 6

【0 1 2 4】

第五層 (赤色感光性乳剤層)

乳剤 (R H - 1 と R L - 1 の 4 : 6 混合物 (銀モル比))	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 1
シアンカプラー (E x C - 1)	0. 1 1
シアンカプラー (E x C - 2)	0. 0 1
シアンカプラー (E x C - 3)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0. 1 8
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0. 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 1 9)	0. 0 4
色像安定剤 (U V - 5)	0. 1 0
溶媒 (S o l v - 5)	0. 1 9

【0 1 2 5】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0. 3 4
紫外線吸収剤 (U V - B)	0. 2 4
化合物 (S 1 - 4)	0. 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0. 1 1

【0 1 2 6】

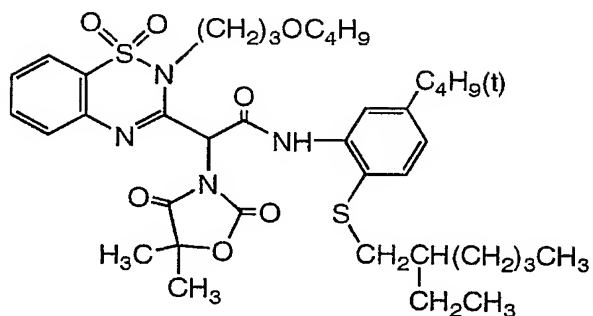
第七層 (保護層)

ゼラチン	0. 8 2
添加剤 (C p d - 2 2)	0. 0 3
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0. 0 2

【0 1 2 7】

【化 14】

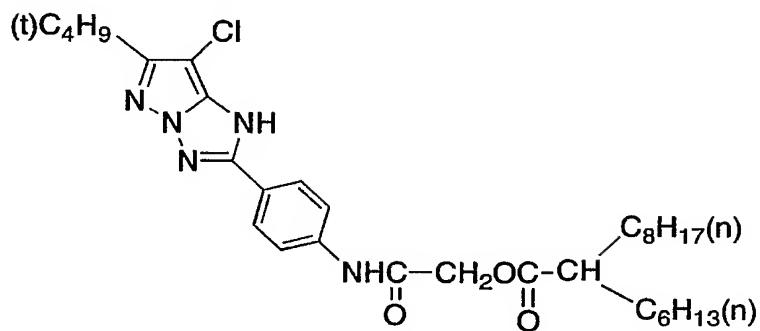
(Ex-Y) イエローカプラー



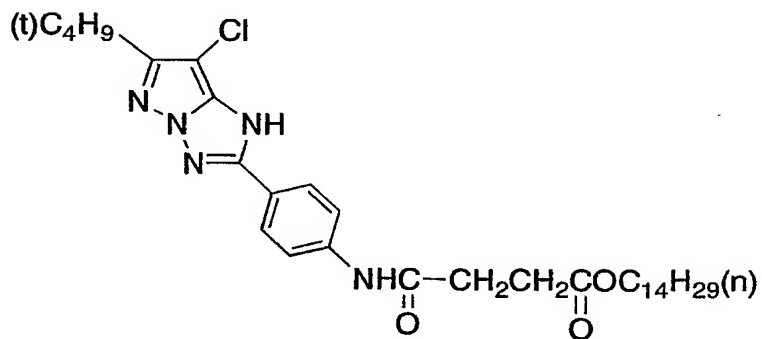
【0128】

【化 15】

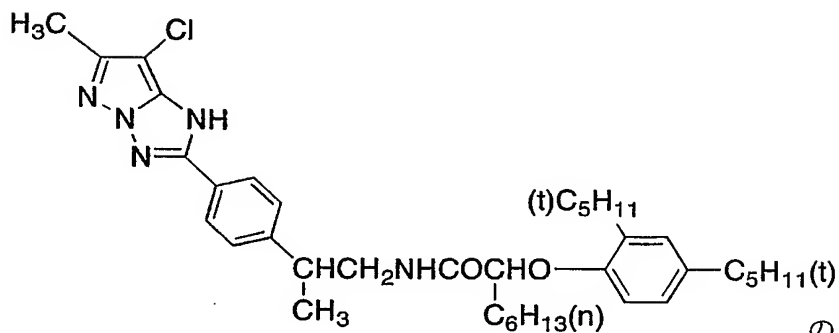
(Ex-M) マゼンタカプラー



と



と

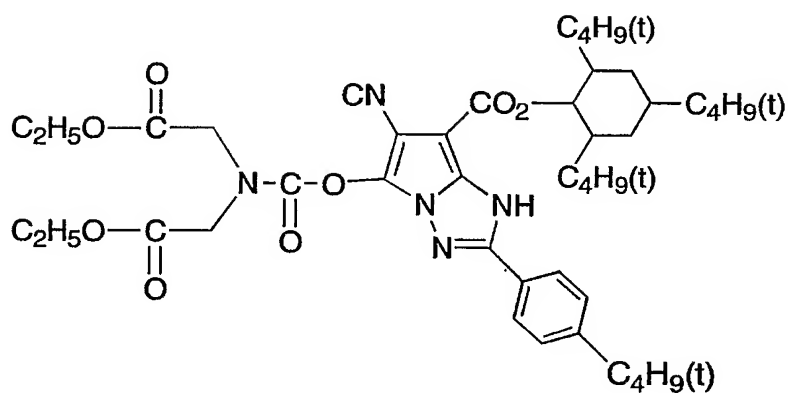


の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

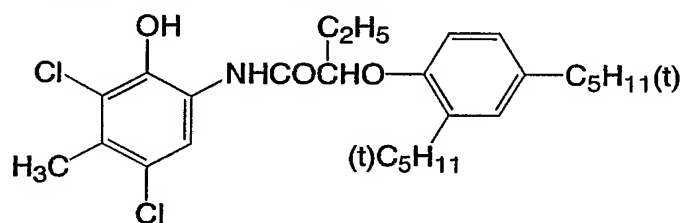
【0129】

【化16】

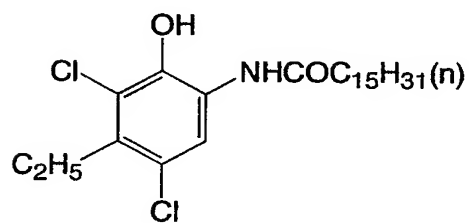
(ExC-1) シアンカプラー



(ExC-2) シアンカプラー



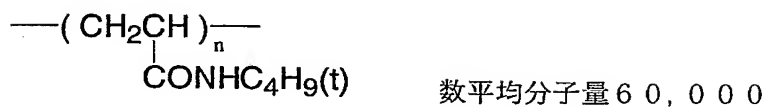
(ExC-3) シアンカプラー



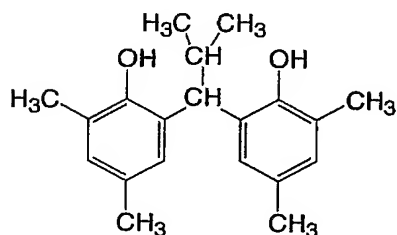
【0130】

【化 17】

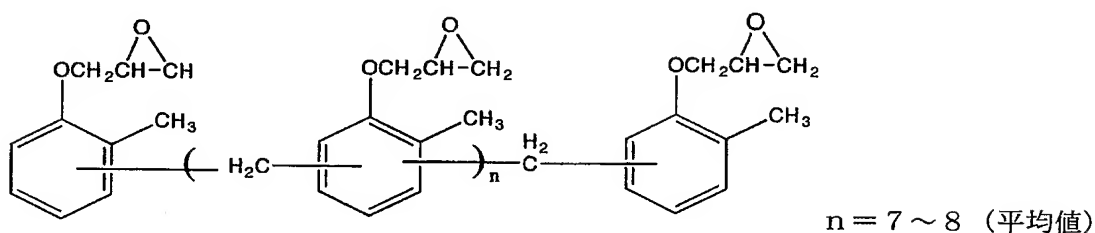
(C p d - 1) 色像安定化剤



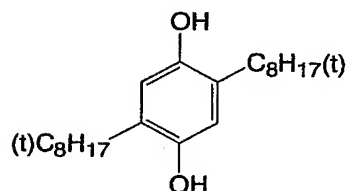
(C p d - 2) 色像安定化剤



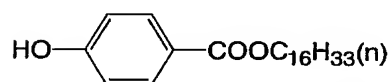
(C p d - 3) 色像安定化剤



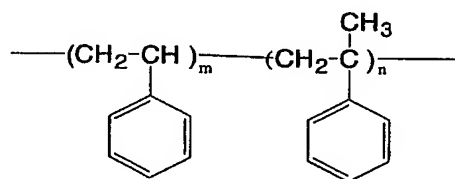
(C p d - 4) 色像安定化剤



(C p d - 5) 色像安定化剤



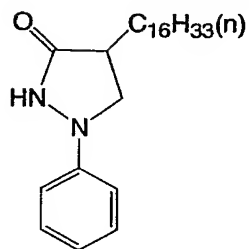
(C p d - 6) 色像安定化剤

数平均分子量 600、 $m/n = 10/90$

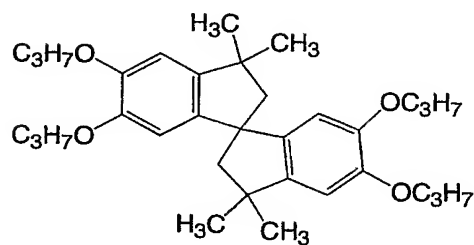
【0131】

【化 18】

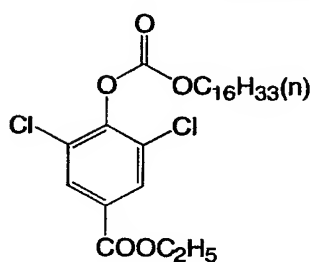
(Cpd-7) 色像安定化剤



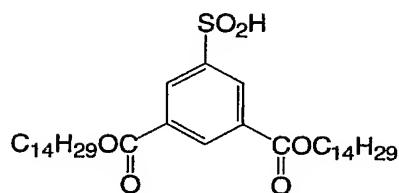
(Cpd-8) 色像安定化剤



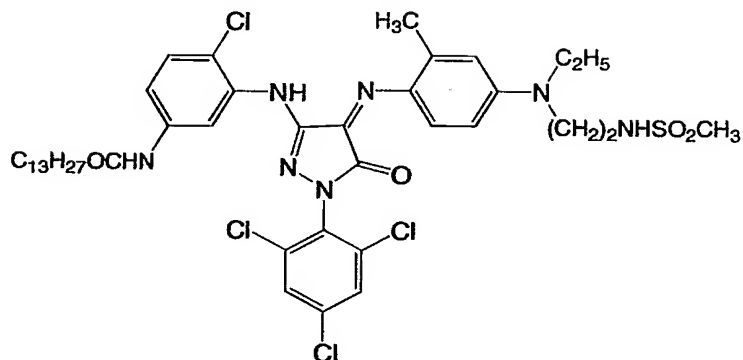
(Cpd-9) 色像安定化剤



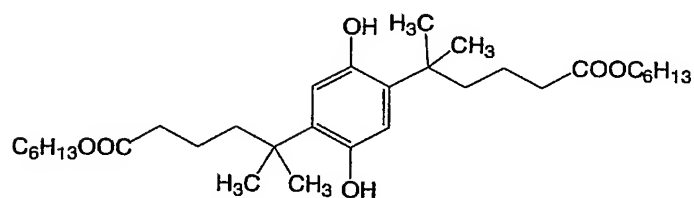
(Cpd-10) 色像安定化剤



(Cpd-11)



(Cpd-12)

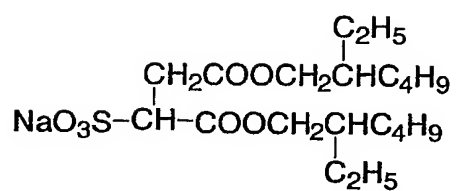


【0132】

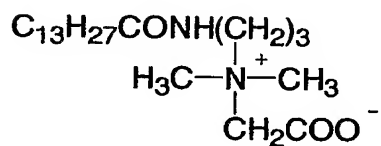
【化 19】

(C p d - 13) (a) / (b) / (c) の 6 : 2 : 2 混合物 (モル比)

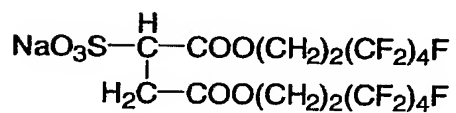
(a)



(b)



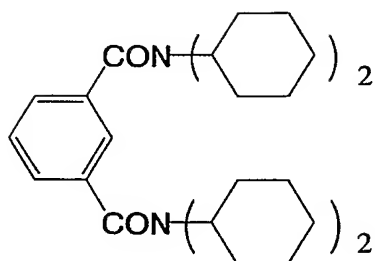
(c)



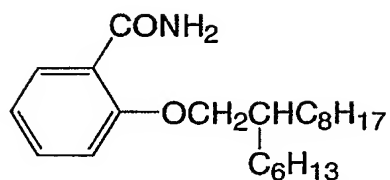
【0133】

【化 20】

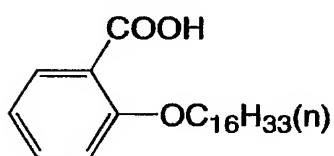
(Cpd-14)



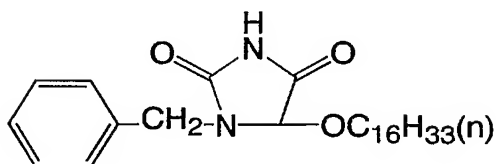
(Cpd-15)



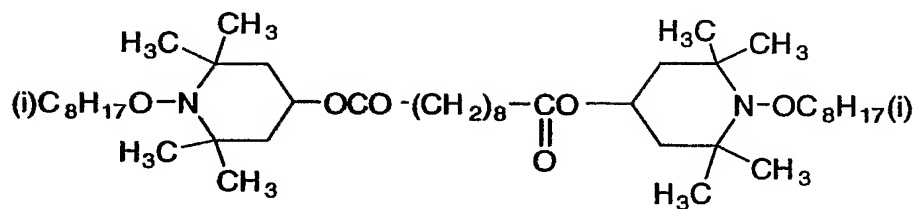
(Cpd-16)



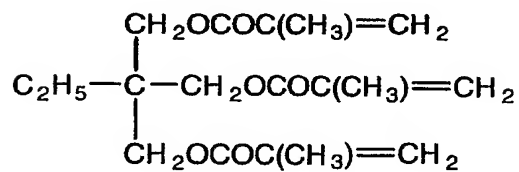
(Cpd-17)



(Cpd-18)



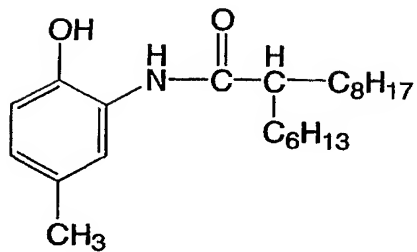
(Cpd-19)



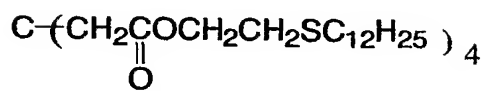
【0134】

【化 21】

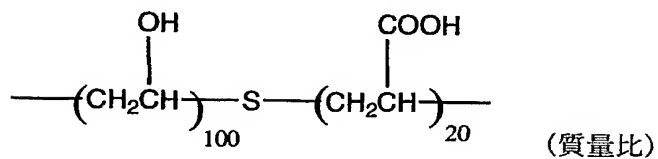
(Cpd-20)



(Cpd-21)



(Cpd-22)



(Cpd-23)

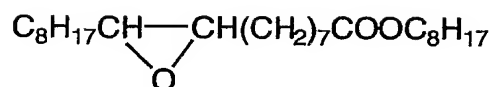
日本化薬株式会社製

KAYARAD DPCA-30

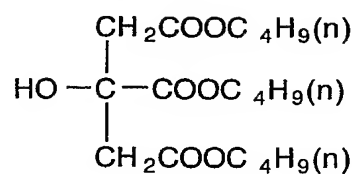
【0135】

【化 2 2】

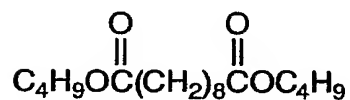
(S o l v - 1)



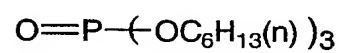
(S o l v - 2)



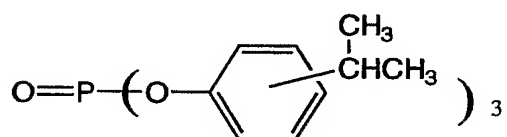
(S o l v - 3)



(S o l v - 4)



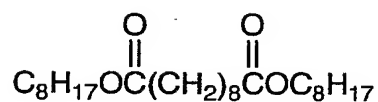
(S o l v - 5)



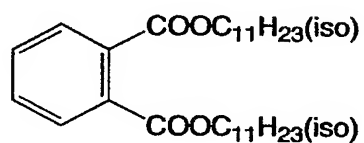
(S o l v - 6)



(S o l v - 7)

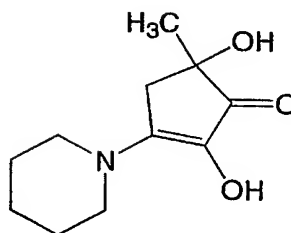
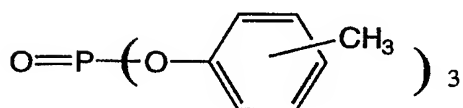


(S o l v - 8)



(S 1 - 4)

(S o l v - 9)



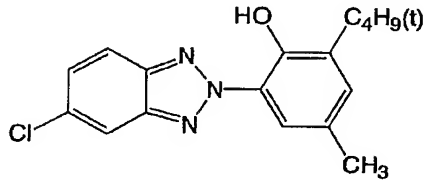
【0 1 3 6】

【化 23】

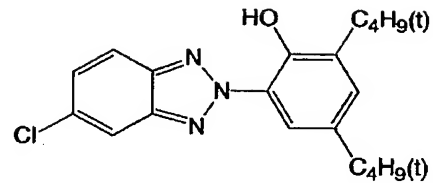
UV-A : (UV-1) / (UV-4) / (UV-5) = 1 / 7 / 2 の混合物 (質量比)

UV-B : (UV-1) / (UV-2) / (UV-3) / (UV-4) / (UV-5)
= 1 / 1 / 2 / 3 / 3 の混合物 (質量比)

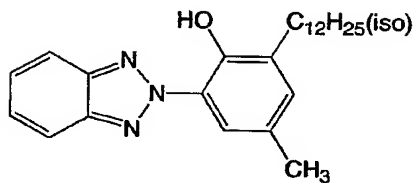
(UV-1)



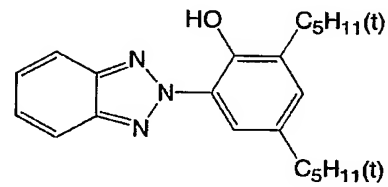
(UV-2)



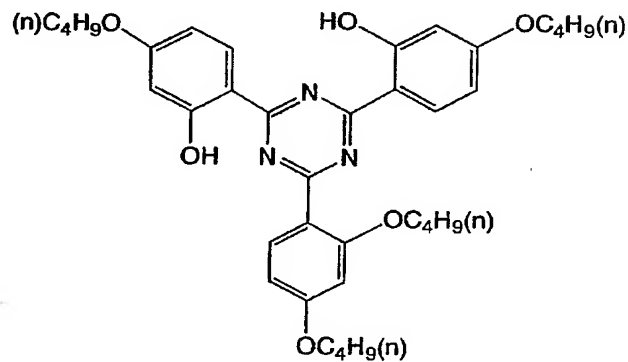
(UV-3)



(UV-4)



(UV-5)



【0137】

以上のようにして作成した試料を試料101とした。更に、試料101から、各層で使用する1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの代わりに表2のように変更したハロゲン化銀乳剤を調製し、第二層、第四層、および第六層に使用する量を変更して、試料中の使用量が表2の値となるようにした以外はまったく同様にして塗布試料102~108を作成した。

【0138】

【表 2】

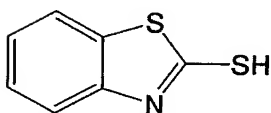
表2

塗布試料	使用化合物種	化合物の使用量
101	1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール	0.5mg/m ²
102	化合物 A-1	"
103	化合物 I-6	"
104	1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	"
105	1-(5-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール	1.5mg/m ²
106	化合物 A-1	"
107	化合物 I-2	"
108	"	1.9mg/m ²

【0139】

【化24】

化合物A-1



【0140】

上記の各試料を127mm幅のロール状に加工し、デジタルミニラボ フロンティア350（商品名、富士写真フイルム社製）を改造した試験機を用いてグレーの均一露光を行った。レーザー光源としては、半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組み合わせた第二高調波発光光源（SHG）の473nmの青色レーザーと532nmの緑色レーザーおよび約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80μmで、走査ピッチは42.3μm（600dpi）であり、1画素あたりの露光時間は、7~8×10⁻⁸秒であった。予め、標準グレー出力用キャリブレーションを行って、均一グレー濃度の試料になるように露光した。

【0141】

上記の試料101を用いて、下記の処理工程にて発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。このように連続処理を行った後の処理液を処理液Aとした。

【0142】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	45.0℃	17秒	35mL
漂白定着	40.0℃	17秒	30mL
リンス1	45.0℃	4秒	—
リンス2	45.0℃	4秒	—
リンス3	45.0℃	3秒	—
リンス4	45.0℃	5秒	121mL

乾燥 80℃ 15秒
(注)

* 感光材料 1 m² あたりの補充量

** 富士写真フイルム (株) 製リンスクリーニングシステム RC50D をリンス 3 に装着し、リンス 3 からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール (RC50D) へ送る。同槽で送られた透過水はリンス 4 に供給し、濃縮液はリンス 3 に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 50 ~ 300 mL / 分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 10 時間温調循環させた。リンスは 1 から 4 への 4 タンク向流方式とした。

【0143】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
蛍光増白剤 (FL-3)	4.0 g	8.0 g
残色低減剤 (SR-1)	3.0 g	5.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0 g	10.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.10 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-		
1, 3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナート		
エチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
(β-メタンスルホンアミドエチル) アニリン		
・ 3/2 硫酸塩・モノハイドレード	7.0 g	19.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸と KOH で調整)	10.25	12.6

【0144】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

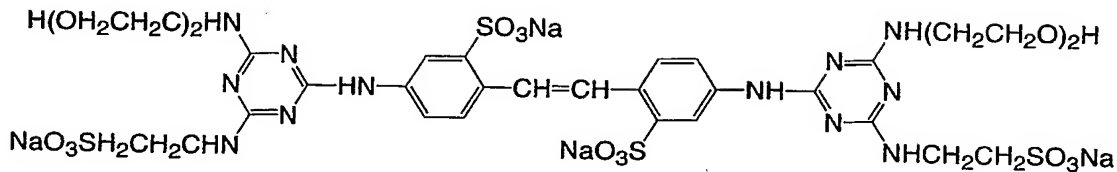
【0145】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (電導度 5 μS/cm 以下)	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

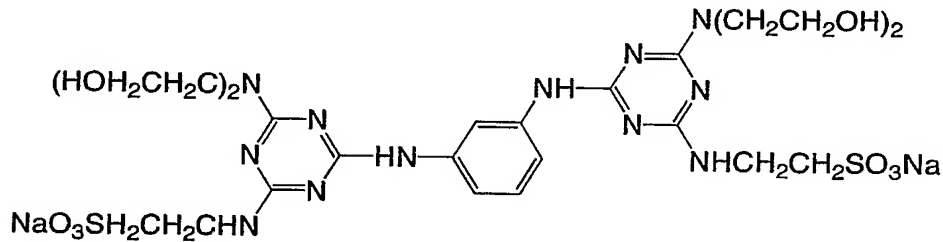
【0146】

【化 25】

FL-3



SR-1



【0147】

富士写真フイルム（株）製デジタルミニラボプリンタープロセッサー フロンティア 350（商品名）のプロセッサー部分を、搬送速度を変更できるように搬送部のラックを改造して発色現像時間、漂白定着時間を一定にできるようにした。また、ローラ部分を、千鳥配置ローラとしたラックについても搬送速度が可変となるように用意した。湿潤状態での磨耗性（増減感）が評価できるように、各搬送部のラックに塗布試料のハロゲン化銀乳剤を塗布した面が再現よく接触するように突起物を接着し、搬送速度を変化させて各搬送速度における湿潤状態での磨耗性の評価を行った。この処理は、処理液Aを用いて、搬送速度を変えた以外には上記の処理工程と同様にして行った。各塗布試料につき、127mm×254mmのシートを5枚ずつ処理を行い、下記基準に照らして官能評価にて湿潤状態での磨耗性の評価を行った。

- ◎ : 湿潤状態での磨耗による増感、減感はほとんど現れない。
- : 湿潤状態での磨耗による増感、減感はずかに現れるが、ほとんど気にならない。
- △ : 湿潤状態での磨耗による増感、減感はあるが、実用的に許容されるレベルである。
- × : 湿潤状態での磨耗による増感、減感が多く発生し、目立つレベルであり、実用的に許容されない。
- ×× : 湿潤状態での磨耗による増感、減感が非常に強く発生する。

【0148】

得られた結果を下記表3に示した。

【0149】

【表 3】

表3

塗布 試料	搬送方法	各搬送速度での湿潤磨耗性			搬送 安定性
		20mm/sec	45mm/sec	60mm/sec	
101	千鳥配置ローラ 搬送方式	○	△	× ×	処理ムラが わずかに残る
101	ローラ対 搬送方式	△	△	× ×	ムラの発生は ない
102	同上	△	×	× ×	〃
103	同上	○	△	△	〃
104	同上	○	×	×	〃
105	同上	○	△	△	〃
106	同上	○	×	× ×	〃
107	同上	○	○	○	〃
108	同上	◎	○	○	〃

【0150】

本実施例の高速搬送型現像処理システムにおいて、一般式（I）で表される化合物を用いることで、高速搬送し、単位時間あたりの生産能力を高めた場合にも、処理ムラの発生がなく、湿潤磨耗性に対する感光材料の耐性が改良されることがわかった。更に使用量を 1.4 mg/m^2 以上にすることで、本発明の一般式（II）で表される化合物を用いることにより、高速搬送時の湿潤磨耗性が改良されるが、中でも一般式（I）で表される化合物による改良効果が大きいことが示された。

【0151】

（実施例 2）

実施例 1 で作製した本発明の塗布試料 103、105、107、108 に対して、実施例 1 で用いたデジタルミニラボ フロンティア 350 の改造試験機にて、レーザー光にて画像情報にもとづいて露光し、実施例 1 で用いた、発色現像処理時間 17 秒で処理し、良好な画像が得られ、高速搬送時の湿潤磨耗性に対し、良好な結果が得られることを確認した。

【書類名】要約書

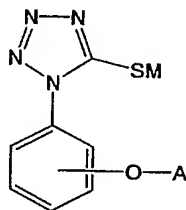
【要約】

【課題】単位時間あたりのプリント処理能力を高めるために、迅速処理を行った場合に懸念される湿潤磨耗性と処理ムラを改良するハロゲン化銀カラー写真感光材料、及びこの処理方法を提供すること。

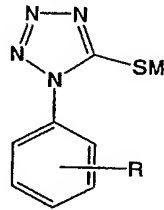
【解決手段】写真構成層の少なくとも一層に、下記一般式 (I) で表される化合物または 1.4 mg/m^2 以上の下記一般式 (II) で表される化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行った後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含むカラー現像処理を施す際に、カラー発色現像工程を含んでそれ以降の該ハロゲン化銀カラー写真感光材料の搬送が複数の搬送ローラ対による挟持搬送によりなされ、その搬送速度が、 40 mm/sec 以上 100 mm/sec 以下で搬送される処理機で処理されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法ならびに、その処理方法に適したハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 1】

一般式 (I)



一般式 (II)



(式中、A は置換又は無置換のアルキル基を表す。R は原子量が 100 以下の原子または分子量の総和が 100 以下の基を表す。M はカチオンを表す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 7 4 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社